

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56100353 A**(43) Date of publication of application: **12.08.81**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/58****// G01N 33/20**(21) Application number: **54155066**(22) Date of filing: **29.11.79**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD**(72) Inventor: **KAWAI KIYOSHI  
KOBAYASHI MASARU**(54) **OXYGEN SENSOR FOR MOLTEN STEEL**

## (57) Abstract:

PURPOSE: To accelerate the heat transfer of an oxygen sensor using a zirconia solid electrolyte for molten steel and improve the responding speed of the sensor by coating the outer surface of the electrolyte with metal or metal oxide to improve the fitness to molten steel.

CONSTITUTION: An oxygen concn. cell is formed with a

zirconia solid electrolyte to manufacture an oxygen sensor for measuring the amount of dissolved oxygen in molten steel. At this time, the outer surface of the electrolyte is coated with Fe, Cu, Ni, Mg, Al or other metal or MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or other metal oxide by vapor deposition, sputtering plasma spraying, ion plating or other method, and  $\leq 50\mu$  thickness is enough for the metal or metal oxide film.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&amp;Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑥ 公開特許公報 (A)

⑦ 特許出願公開

昭56—100353

⑧ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 G 01 N 27/58  
 G 01 N 33/20

識別記号

庁内整理番号  
 7363—2G  
 6422—2G

⑨ 公開 昭和56年(1981)8月12日

発明の数 1  
 審査請求 有

(全 4 頁)

⑬ 溶銅用酸素センサ

⑭ 特 願 昭54—155066

⑮ 出 願 昭54(1979)11月29日

⑯ 発 明 者 川合潔

日立市東町四丁目13番1号日立  
 化成工業株式会社茨城研究所内

⑰ 発 明 者 小林昌佐留

日立市京町四丁目13番1号日立  
 化成工業株式会社茨城研究所内

⑱ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番  
 1号

⑲ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1 発明の名称

溶銅用酸素センサ

2 特許請求の範囲

1. ジルコニア固体電解質を用いた溶銅用酸素  
 マンサに於いて、ジルコニア固体電解質の外  
 表面に金属又は金属酸化物を塗布する溶  
 銅用酸素センサ。

3 発明の詳細な説明

本発明はジルコニア固体電解質を用いて酸素  
 濃度電池を形成し、溶銅中の酸素濃度を測定  
 する溶銅用酸素センサ（以下単にセンサとする）  
 に関するものである。

製銅工程において高炉から取出される銅液は、  
 缶で酸素を吹込むことにより脱炭が行われ  
 る。この吹炭工程の終点或いは銅中の酸素濃  
 度を正確に管理することは、銅の品質上極めて  
 重要な問題である。この管理方法として従来よ  
 りサンプリングした試料の炭素量分析値より酸  
 素量を算出するという間接的方法が採られてい

る。

しかしながら近年ジルコニア固体電解質の開  
 発が進むにつれて酸素濃度電池に組込んだジル  
 コニア固体電解質で製作したセンサ素子を直接  
 溶銅中に浸漬させて酸素量を起電力として読み  
 取る方法が行われている。このセンサに要求  
 される性能は、(1)製造から溶銅中に投入しても  
 腐蝕しないこと、(2)応答時間ができる限り短い  
 ことである。また形状は、第1図の(a)に示すよ  
 うに石英、ガラス管等の絶縁管1の端にジルコ  
 ニア固体電解質2を融着したチップ状センサ素  
 子、或いは第1図の(b)に示すようにジルコニア  
 固体電解質で芯管3を形成した袋管状センサ素  
 子が用いられる。酸素濃度電池の構成は第2図  
 に示す如くであり、さらに起電力は第3図のよ  
 うな波形で得られる。第2図および第3図から  
 明らかなように袋管状センサ素子を溶銅4に浸  
 漬直後に起電力の異常ピークが現われる。これ  
 は袋管状センサ素子内部に標準極5として設け  
 た金属およびその酸化物から得られる平衡電系

分圧が温度によって異なるためである。このため起電力が平衡に達する時間、すなわち応答時間が長くなる。したがって応答時間を短くするには標準電極5内部までの熱伝達をできるだけ速くさせることが必要である。なお第2図に示される標準電極5として一般には  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  或いは  $\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{Mo} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  の平衡酸素分圧が利用される。またこの酸素濃度電池の起電力は  $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2 I}}{P_{\text{O}_2 II}}$  (但し  $P$  は気体分圧、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファデー定数、 $P_{\text{O}_2 I}$  は溶鋼の酸素分圧、 $P_{\text{O}_2 II}$  は標準電極の酸素分圧である) として算出される。然るに上記標準電極5の平衡酸素分圧は温度によって大幅にその値が変わる。例えば  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$  の場合、1300℃における酸素分圧が  $10^{-10}$  であるのに対し1600℃においては  $10^{-12}$  となる。このため上式から算出される起電力は、温度が低いときには見掛け上高くなり、最高値に達した後内部温度が溶鋼4の温度に近するまで起電力が漸次低下していく。したがって従管状センサ素子内部の標準電

-3-

物を塗布することにより溶鋼に対してぬれ性が良く、かつ溶鋼と従管状センサ素子すなわちジルコニア固体電解質の間に断熱層が生じないことを見出した。

本発明はジルコニア固体電解質を用いた溶鋼用酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面に金属又は金属酸化物を塗布してなる溶鋼用酸素センサに関する。

本発明において金属或いは金属酸化物にはFe、Cu、Ni、Mg、Al等の金属、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物が使用され、溶鋼にぬれ易く、しかも浸漬時に熱腐、分解等により酸素等の発生しない物質が望ましい。またこれらの金属または金属酸化物の被膜は酸素の移動を阻止しないようなものであることが望ましい。

被膜の塗布方法は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ塗射、イオンブレイティング等の方法で金属粒子を塗布することが望ましい。さらに膜厚は、溶鋼投入時の瞬時のぬれ性に寄与すれば良いことから、50Å以下で十分である。

-5-

塗の温度が如何に速く溶鋼4の温度に到達し得るかによってセンサの応答時間が決められる。この事からジルコニア固体電解質の熱伝達を如何に速くするかが、センサ性能上極めて重要な課題である。

一方、ジルコニア固体電解質は溶鋼4に対してぬれ性が悪く、このため浸漬時に溶鋼4とジルコニア固体電解質からなる従管状センサ素子との間に断熱層が生じ熱伝達に遅れがでることから熱平衡に達するのに時間を要するようになる。

本発明はかかる欠点を補ってなされたものであり、その内容とするところは、ジルコニア固体電解質のぬれ性を改良して熱伝達を早め、応答速度の改良された溶鋼用酸素センサを提供することにある。

本発明者は浸漬時に溶鋼とジルコニア固体電解質からなる従管状センサ素子との間に断熱層が生じる現象について種々検討した結果、従管状センサ素子の外表面に金属或いは金属酸

-4-

一方金属或いは金属酸化物は、被測定金属に依じて異なる必要がある。例えばアルミヤルド鋼に対してはAl系塗布は避けなければならない。また、前述したように酸素イオン伝導を阻害するような緻密な塗膜は起電力特性を低下させるので十分に考慮すべきである。

以下実施例により本発明を説明する。

十分に耐熱衝撃性を持つたジルコニア固体電解質を用い、8mm(φ)×4mm(φ)×3.5mmの円筒の一端を半球状に削りて従管状センサ素子を作製し、ついでその外表面に真空蒸着法によりFeを0.1mmの厚みに塗布する。次にこの従管状センサ素子内部に標準電極物として金属クロム：酸化クロムを重量比で8：2に混合した粉体を圧縮を与えながら充填する。充填後Feを塗布した従管状センサ素子を用いて酸素濃度電池を構成する。このようにして標準酸素量が約250ppmに調整した1600℃の溶鋼中に浸漬して起電力を測定した。結果は第4図に示す通りである。また、比較例としてジルコニア固体電解

-6-

直線状の袋管状センサ素子を用いた時の起電力を第3図に示す。第4図から明らかなように、ジルコニア固体電解質の外表面にFeを塗布することにより、応答時間が短くなることが示される。

ジルコニア固体電解質の外表面に金属又は金属酸化物を塗布すると、溶媒とのぬれ性が改善され、異常ピークが小さくなり、起電力波形が速く平衡に達するようになり、必然的に応答時間を短くすることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図の(a)は絶縁管端にジルコニア固体電解質を嵌着したチップ状センサ素子の正面図および底面図、(b)はジルコニア固体電解質で袋管を形成した袋管状センサ素子の正面図および底面図。第2図は袋管状センサ素子を用いた酸素濃度電池の構成図。第3図は従来の起電力と時間の関係を示すグラフ。第4図は本発明における起電力と時間の関係を示すグラフである。

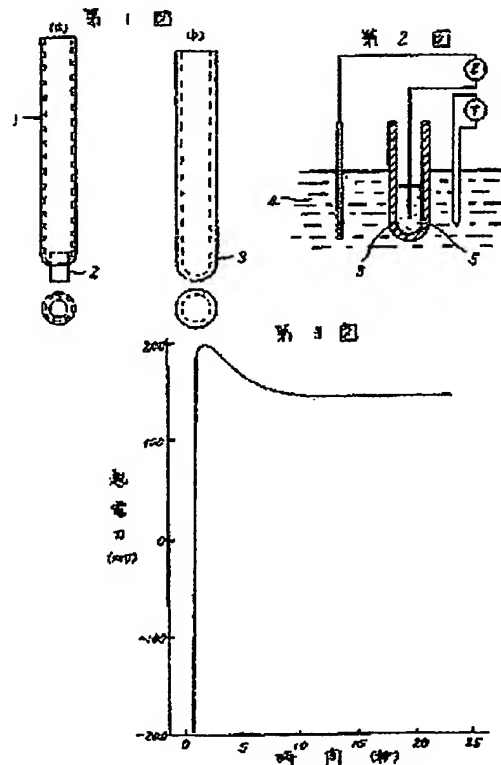
符号の説明

- 1…絶 縁 管      2…ジルコニア固体電解質  
3…袋 管      4…溶 媒  
5…導 通 板

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

- 7 -

- 8 -



第 4 図

